

10635816  
09-15-2003-

for

Con. to EP 1046727

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-3166

(P2001-3166A)

(43) 公開日 平成13年1月9日 (2001.1.9)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 23 C 14/34

識別記号

F I

C 23 C 14/34

マーク (参考)

C

審査請求 有 請求項の数 6 O.L. (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-36550 (P2000-36550)  
(22) 出願日 平成12年2月15日 (2000.2.15)  
(31) 優先権主張番号 特願平11-116608  
(32) 優先日 平成11年4月23日 (1999.4.23)  
(33) 優先権主張国 日本 (JP)

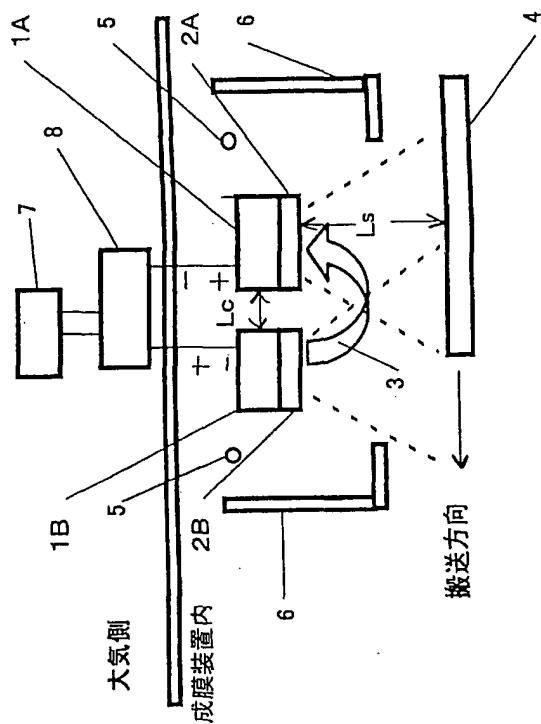
(71) 出願人 000004008  
日本板硝子株式会社  
大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号  
(72) 発明者 安崎 利明  
大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号  
日本板硝子株式会社内  
(72) 発明者 荻野 悅男  
大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号  
日本板硝子株式会社内  
(72) 発明者 豊島 隆之  
大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号  
日本板硝子株式会社内  
(74) 代理人 100069084  
弁理士 大野 精市

(54) 【発明の名称】 基体表面に被膜を被覆する方法およびその方法による基体

(57) 【要約】

【課題】 被膜の厚み方向に成分の濃度勾配を有し、それにより傾斜組成境界を有する被膜や、2以上の成分が混合された被膜をスパッタリング法により安定して得ることができなかつた。

【解決手段】 2つのプレーナー型カソードを1組として近接配置し、一方のカソードにポンディングしたターゲットAを陰極とするときには、他方のカソードにポンディングしたターゲットAとは異なる成分のターゲットBを陽極にし、そしてこれらターゲットの極性を交互に反転させて電圧を印加してターゲットAおよびBを同時にスパッタリングする。同時にターゲット前面を横切るように基体を移動させることにより、厚み方向に傾斜組成境界を有する被膜や成分Aと成分Bの積層構成の被膜を一方向の搬送により被覆する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】減圧した雰囲気が調整できる真空装置内に2つのカソードを一組として近接配置し、一方のカソードを陰極とするときには他方のカソードを陽極に、他方のカソードを陰極とするときには一方のカソードを陽極になるように、それらの極性を交互に反転させて電圧を印加し、生させたグロー放電により、前記2つのカソード表面に設置したターゲット材料を同時にスパッタリングして、前記2つのターゲット材料を含む被膜を基体表面に被覆する方法において、

一方のカソードに設置するターゲット材料とは異なるターゲット材料を他方のカソードに設置して、前記ターゲット材料の両成分を含む被膜を基体表面に被覆する方法。

【請求項2】前記一組のカソードを、その長辺が平行になるように配置したプレーナー型カソードとし、前記基体を前記カソードの前面をその長辺方向と直交する方向に横切るように移動させることにより、前記異なるターゲット材料が被膜の厚み方向に濃度勾配を有するようにしたことを特徴とする請求項1に記載の基体表面に被膜を被覆する方法。

【請求項3】前記一方のカソードの周囲を囲むように他方のカソードを配置して、前記異なるターゲット材料が被膜中で混合して含まれるようにしたことを特徴とする請求項1に記載の基体表面に被膜を被覆する方法。

【請求項4】前記ターゲット材料が金属であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の基体表面に被膜を被覆する方法。

【請求項5】前記ターゲット材料が導電性の金属酸化物であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の基体表面に被膜を被覆する方法。

【請求項6】請求項4または5に記載の方法により、透明基体に二酸化珪素被膜と二酸化チタン被膜の2層がその境界で組成勾配を有するように被覆されている反射膜付き基体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、減圧された雰囲気が調整できる真空装置内で、スパッタリングにより基体に被膜を被覆する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来2つのスパッタリングターゲットを近接させて配置し、それぞれのカソードに異なるターゲット材料を配置し、それぞれのターゲット材料の成分を含む被膜を基体上に被覆することが試みられてきた。この場合、カソードに負電圧を印加するための電源をそれぞれのカソードについて用意し、すなわちカソードについて電気的に別系統とする方法が採用されていた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記のスパッタリング

10

法では、ターゲット材料をスパッタリングするのに生起させるグロー放電が安定せず、すなわち異常放電が頻繁に発生し、所定の厚みの被膜が得られなかつたり、被膜にピンホールが発生したり、異物付着が生じるという課題があった。

20

【0004】隣り合うように配置した2つカソードに相異なるターゲット材料を設置し、2種のターゲット材料の成分を含む被膜を基体表面上に被覆するには、カソードを近接して配置する必要がある。この場合、マグネットロン磁場によりそれぞれのターゲット表面で発生するグロー放電プラズマは互いに近接し、一方のターゲットからスパッタリングされたターゲット成分が、近接するターゲット表面に堆積し、ターゲットがスパッタリングされる領域（エロージョン領域）が電気絶縁膜で覆われてしまう。このときグロー放電プラズマが安定して持続しなくなつて、被膜の被覆が安定して連続的に行われなくなつてしまつ課題があつた。この課題は、基体に被覆する被膜が酸化物の被膜や半導体被膜である場合にとくに深刻であり、異常放電が多発し、ときにはグロー放電が停止して被膜の被覆が続行できないという致命的な問題であった。

20

【0005】上記の問題点に対して、2つのカソード間の距離を離して設置する方法が考えられるが、カソード間の距離を大きくすると、2つのターゲットからスパッタリングされたターゲット材料を被膜中に同時に堆積することができなくなるという本質的な問題点が生じる。

【0006】本発明の課題は、近接配置させた2つのカソードに相異なる成分または組成のターゲット材料を設置し、そのターゲット材料の両成分を含むスパッタリング原子、分子あるいは粒子を基体表面上に、安定したグロー放電によるスパッタリングにより同時に堆積させて、これら2つの成分または2つの組成物を含む被膜を被覆する方法を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するためになされた本発明の請求項1は、減圧した雰囲気が調整できる真空装置内に2つのカソードを一組として近接配置し、一方のカソードを陰極とするときには他方のカソードを陽極に、他方のカソードを陰極とするときには一方のカソードを陽極になるように、それらの極性を交互に反転させて電圧を印加し、生させたグロー放電により、前記2つのカソード表面に設置したターゲット材料を同時にスパッタリングして、前記2つのターゲット材料を含む被膜を基体表面に被覆する方法において、一方のカソードに設置するターゲット材料とは異なるターゲット材料を他方のカソードに設置して、前記ターゲット材料の両成分を含む被膜を基体表面に被覆する方法である。

【0008】請求項2は、請求項1において、一組のカソードを、その長辺が平行になるように配置したプレー

40

40

ナー型カソードとし、基体を前記カソードの前面をその長辺方向と直交する方向に横切るように移動させることにより、異なるターゲット材料が被膜の厚み方向に濃度勾配を有するように被覆することを特徴とする。

【0009】請求項3は、請求項1において、一方のカソードの周囲を囲むように他方のカソードを配置して、異なるターゲット材料が被膜中で混合して含まれるようにしたことを特徴とする。

【0010】請求項4は、請求項1～3のいずれかにおいて、ターゲット材料が金属であることを特徴とする。

【0011】請求項5は、請求項1～3のいずれかにおいて、前記ターゲット材料が導電性の金属酸化物であることを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】図1は、本発明の被膜の被覆方法を実施するときに用いることができるスパッタリング成膜装置の一実施形態の要部断面図である。図1には、請求項2に関係するプレーナー型マグネットロンカソードを用いる場合が示されている。基体4に対向する面が長方形（紙面に垂直な方向がカソードの長手方向）である公知のマグネットロンカソード1Aおよび1Bの一組のカソードが、スパッタリング成膜装置内に並列配置されている。それぞれのカソードには、成分Aのターゲット（2Aの記号）と成分Bのターゲット（2Bの記号）がカソードの表面（図では下側面）にボンディングされている。ターゲット2Aとターゲット2Bの距離Lcは、比較的短い距離に、ターゲットから基体までの最短距離Lsとその目的を応じて適宜設定される。そのために、カソード1Aを成膜装置内の減圧雰囲気を維持した状態で、カソード1Bとの距離を近接距離可能な移動機構を備えたものが好んで用いられる。

【0013】成膜装置内は、ガス導入管5からアルゴンガスまたは必要により酸素、窒素などの反応性ガスを導入し、同時に成膜装置内を排気ポンプ（図示されない）により排気して、一定圧力の減圧した雰囲気空間が調整される。この減圧空間の雰囲気は、真空排気ポンプと導入ガスによりその圧力およびガス組成がスパッタリング可能となるように調整される。

【0014】電源7からカソード1A、1Bに負の電圧が印加され、それによりターゲット表面上に生起するグロー放電プラズマにより、ターゲット2A（成分A）およびターゲット2B（成分B）がスパッタリングされる。カソード1Aが正極となるときは、カソード1Bは負極（陰極）になる。カソードへの電圧の印加は、正弦波、パルス波、時間非対称波を用いることができる。また、任意のフーリエ展開が可能な波形も用いることができる。2つのカソードに共通の極性をもったDCバイアスを同時に印加してもよい。

【0015】2つのカソードの周囲を囲むように、カソード近傍での導入ガスの保持、スパッタされた粒子の防

着、さらに膜厚の制御等の機能を有する囲い板6が取り付けられている。スパッタリングされた粒子などが周囲に飛び散るのを防止するとともに、プラズマの広がりを閉じこめて膜厚を調整する。

【0016】周囲へのマグネットロン電源7により、カソード1Aおよび1Bには、負電圧が印加される。このときオシレーター（極性変換機）8により、カソード1Aのカソードが陰極となっているときにはカソード1Bが陽極になり、カソード1Bが陰極になっているときは、カソード1Aが陽極になるように、それぞれのカソードの極性を交互に反転させて、瞬間に見れば一方のカソードに負電圧を、他方のカソードに正電圧を印加して生起させた交互反転グロー放電3により、前記2つのカソード表面に設置したターゲット2A、2Bがスパッタリングされる。

【0017】極性を反転させる反転周波数は、100Hz以上が好ましく、1KHz以上とするのがさらに好ましい。100Hzより小さいと、ターゲット表面に帶電する電荷の除電作用が低下し放電が不安定になるので好ましくない。また、反転周波数は1GHz以下が好ましく、100KHz以下とするのがさらに好ましい。1GHzを越えると電源の駆動安定性が低下し、安定した放電が得られにくくなるからである。

【0018】印加する電圧の波形は、正弦波、方形パルス波、時間非対称波など、時間軸に対し2つのターゲット材料の表面の電荷が中和される正負のバランスのとれた印加電圧波形であればよい。また、駆動時のカソード電位中の基準ゼロ電位とスパッタリング成膜装置のアース電位の間には、一定のDCバイアス成分を印加することもできる。

【0019】本発明においては、上記の好ましい反転周波数でカソードの極性を反転することにより、いわゆる陰極スパッタリングは、微視的には各ターゲットについて間欠的に行われるが、極性の反転周期を上記の好ましい範囲に選定することにより、被膜の被覆という観点から巨視的には、ターゲット2Aおよびターゲット2Bが同時にスパッタリングされ、成分Aと成分Bが同時に基体に付着される。

【0020】本発明によれば、両ターゲット表面における電荷が反転電位及び反転電流で中和され、ターゲットは除電されつつスパッタリングされる。このため、堆積した膜表面に帶電した電荷が膜中を絶縁破壊する際の熱衝撃などを起点とすることにより異常放電（アーキング、コロナなど）が発生するこがない。

【0021】またグロー放電プラズマが互いの両ターゲットの表面をスパッタリングすることによるクリーニング効果により、清浄なターゲットのエロージョン表面に堆積する膜を除去しながら被膜の被覆が行われる。このため両ターゲットのエロージョン部表面には、電気絶縁性の被膜が堆積するのが抑制され、通常の單一ターゲッ

トを用いて酸化物の膜を被覆するときに見られるいわゆるアノード電極の消失現象が起きず、グロー放電プラズマが被覆の途中で停止する事がない。

【0022】本発明においては、被膜が基体表面上に堆積し始めてから終了するまでの全部の時間またはその一部の時間について、Aを含む成分（以下成分Aという）およびBを含む成分（以下成分Bという）を同時に基体表面上に堆積させることができる。これにより、被膜を成分Aと成分Bについて被膜の厚み方向に濃度勾配を有する膜、成分Aおよび成分Bの混合膜とすることができる。厚みの濃度勾配は、成分Aと成分Bが積層構成をとるとき、その境界で組成傾斜勾配を有する境界となる。

【0023】また、スパッタリングガスに反応性ガスを用いたり、場合により基体を加熱して、成分Aと成分Bの混合膜とすることができる。これらの被膜は、一組のカソードの間の距離Lc、基体とターゲットとの最短距離Ls、基体の搬送速度S、スパッタレート等を考慮して決められる。

【0024】上記の混合膜とするときには、図1に示すカソード1Aとカソード2B間の距離Lcは、15cm以下とするのが好ましく、さらに10cm以下とするのが好ましい。ターゲット2Aとターゲット2Bは互いに電気的に絶縁状態で設置される。

【0025】本発明において、被膜の厚み方向に濃度勾配を有する、たとえば傾斜組成境界をもつ積層膜とするには、前記の距離Lcを1mm～150cmの範囲でカソードを設置するのがよい。傾斜組成境界を有する被膜は、成分Aおよび成分Bのアルゴンによるスパッタリングのみならず、酸素や窒素などの反応性ガスを含むガスによる反応性スパッタリングによっても得られる。本発明によれば、成分Aと成分Bの積層膜とするときに、それら成分の境界での汚染が抑制でき、さらに多層膜の物性の厚み方向の連続プロファイルをもたせることができる。

【0026】図2は、本発明の請求項2に関係する方法を実施するのに用いることができる一組のカソードの他の実施の形態を示す図である。図2では、内側に一方のカソードは円盤状のカソード1Aであり、その周囲外側をカソード1Aと同心の環状の他方のカソード1Bが設けられている。内側および外側のカソードは、楕円形であってもよく、また矩形であってもよい。図2(a)の断面図に示すように円カソード1Aと環状カソード1Bは、交互に極性が反転されて陰極スパッタリングされる。

【0027】図3は、本発明の実施により得られる傾斜組成境界を有する被膜を説明するための図である。被膜の基体側および表面側は、それぞれ成分Aおよび成分Bによりなっているが、被膜の厚み方向中央部は成分A、成分Bの量が連続的に傾斜した境界層になっている。この境界層により表面側の層Aと基体側の層Bとの界面

で、膜の機械的、電気的、光学的、化学的物性などを連続的に変化させることができ、さらに界面での密着性が大きくなり、界面での剥離が防止できるようになる。

【0028】図4は、本発明で得られる混合膜を説明するための図で、成分Aと成分Bは、被膜の厚み方向で一定量が含まれていることを示している。本発明においては、成分Aと成分Bの所定の組成比からなる混合膜を被覆するに際しては、ターゲット2A、2Bの少なくともいずれかのターゲット表面近傍の空間に膜厚補正板を設けるのがよい。これによりスパッタリングされた成分A、成分Bのそれぞれが基体に到達して被膜となるものの割合を調整することができる。窒素や酸素のガスを導入ガスとして使用し、これをプラズマ化することで反応性スパッタリングにより酸化物や窒化物とすることができる。

【0029】本発明においては、成分Aおよび成分BのAおよびBは、異なる物質であることはもちろん、同じ成分からなる場合でその組成が異なる場合をも含む。

【0030】図1のプレーナ型マグнетロンカソードを用いる被覆方法は、中型から大型のフラットディスプレイ用の透明導電膜、帯電防止膜、電磁波遮断膜、反射防止膜、ハーフミラー、太陽電池用の透明導電膜、反射防止膜、建築や自動車などの窓ガラス用の熱線遮断膜、電磁波遮断膜、反射防止膜などの被膜の被覆に適している。図2のカソードは、比較的小さな面積の基体に被膜を被覆するのに適している。

【0031】これらのターゲット背面には、通常銅を主成分とするバッキングプレートとそれを冷却するための冷却機構とマグネットロン構成用の強化磁石を、それぞれターゲットと一体化あるいは別にして装備される。

【0032】本発明に用いることができるスパッタリングターゲット材料として、金属、金属酸化物、金属硫化物、金属窒化物を用いることができる。たとえば、インジウム、錫、亜鉛、ガリウム、アンチモン、アルミニウム、ビスマス、チタン、ジルコニウム、タンタル、ニオブ、モリブデン、ランタン、セリウム、シリコンなどランタノイド元素を含む第3周期から第7周期で周期表2A族から6B族の金属あるいは半導体元素が用いられる。導電性があるものが好ましく、ターゲットの表面抵抗が10KΩ/□以下とするのが安定した放電を可能にする上で好ましい。たとえばSiについては微量のB、AlあるいはPを混入して導電性を得るのがよい。

【0033】前記の周期表中の金属（半導体元素を含む）のターゲット材料を用いて、反応性スパッタリングなどにより金属酸化物膜、金属酸窒化物膜、金属窒化物膜を基体上に被覆することができる。また金属酸化物などをターゲットに用いる場合は、焼結体ターゲットが好んで用いられ、その場合ターゲットが上記の導電性を有するのが好ましい。また、本発明は、前記の周期表中の金属や半導体元素を用いた金属膜や半導体膜の形成にも

適用できる。

【0034】また上記金属の酸化物、硫化物、窒化物をターゲットとすることができます。この場合、ターゲット表面の導電性をよくするために、ITOにおけるインジウムと錫の関係のように、周期表上で+1族の元素を少量の不純物として混入して用いるのがよい。これによりターゲット中に流れる電流を担うキャリアが安定して生成されるので、放電が安定したスパッタリングターゲットとすることができます。

【0035】以下に図1に示したプレーナ型マグネットロンカソードを2個近接配置したスパッタリング成膜装置を用いて、本発明を実施することができる例を示す。被膜の被覆条件は下記の条件を採用するのがよい。

【0036】・2つのターゲット間距離Lc: 0.1~50cm

・ターゲットと基体間距離Ls: 5~20cm  
・スパッタリングガス: 金属酸化物をターゲットとして金属酸化物被膜を被覆するときはアルゴンあるいは少量の酸素を含むスパッタリングガスを用い、金属をターゲットとして金属酸化物膜あるいは金属窒化物膜を被覆するときは、酸素や窒素の反応性ガスを含むアルゴンをスパッタリングガスとする。

・スパッタリング圧力: 1~20mm Torr  
・基体温度: 室温~350°C  
・交互反転周波数: 1~100KHz  
・両カソード間の電圧振幅: 200~1000Vが好ましい。

【0037】例1

ターゲット2Aとして、酸化インジウムと少量の酸化錫の混合物の焼結体、ターゲット2Bとして酸化亜鉛と酸化アルミニウムの混合物の焼結体を用い、アルゴンと若干の酸素を含む混合ガスで2つのターゲットを同時にスパッタリングするとともに、ガラス板の基体をターゲットの前を横切るように一方向に搬送させる(図1)。この方法により、基体側がITO層、被膜の表面側がアルミニウムが微量含有する酸化亜鉛層であり、被膜の厚み方向の中央部で、基体側から表面側に向かってITO含有量が少なくなり、酸化亜鉛量が多くなる、いわゆる傾斜組成境界を有する被膜が得られる。この被膜は、液晶や有機エレクトロルミネッセンス表示素子等の透明電極とする場合、表面側の層が基体側の層より酸によるエッティングレイトが大きいという特徴を有するので、電極の断面形状を台形状またはそれに近い形状にパターニングすることができる。これにより透明電極の厚みによる急\*

10

20

30

40

\* 激な段差が生じるのを回避することができる。

【0038】例2

ターゲット2Aとして、酸化インジウムと少量の酸化錫の混合物の焼結体、ターゲット2Bとして酸化錫と少量の酸化アンチモンの混合物の焼結体を用い、アルゴンと若干の酸素を含む混合ガスで2つのターゲットを同時にスパッタリングするとともに、ガラス板の基体をターゲットの前面を横切るように一方向に搬送させる。この方法により、基体側がITO層(低抵抗層)、被膜の表面側が酸化錫層(微量の酸化アンチモン含有:酸やアルカリに対して高耐久性で、耐キズ防止が優れている)であり、被膜の厚み方向の中央部で、基体側から表面側に向かってITO含有量が少なくなり、一方酸化錫含有量が大きくなる、いわゆる傾斜組成境界を有する被膜が得られる。この被膜は、低抵抗で、かつキズがつきにくい透明導電膜とすることができます。

【0039】また、異なる組成を有する被膜を積層した例として、基体側の層を酸化錫を5重量%含有するITO層(低抵抗層)、酸化錫を20重量%程度含有するITO層を表面側の層とすれば、酸エッチングによる電極加工ができる低抵抗で、かつ表面が高耐薬品性の透明導電膜が得られる。

【0040】例3

ターゲット2Aとして、バリウム(Ba)とストロンチウム(Sr)の合金、ターゲット2Bとしてチタン(Ti)金属を用い、アルゴンと若干の酸素を含む混合ガスで2つのターゲットを同時にスパッタリングするとともに、基体をターゲットの前面を横切るように一方向に搬送させる。この方法により、基体側がバリウムとストロンチウムを含む酸化物層、被膜の表面側が酸化チタン層であり、被膜の厚み方向の中央部で、基体側から表面側に向かって組成が連続的に変わる被膜が得られる。この被膜は、両表面で誘電特性が異なり、連続的かつ非対称な誘電特性を要求されるメモリーや圧電デバイス、ピエゾデバイスに有用な強誘電体膜とすることができます。

【0041】図2に示した円環状のカソードを有するスパッタリング成膜装置を用いて実施することができる混合膜の例を示す。基板はターゲット直上で静止あるいは回転させる。基板とターゲットの距離は5cm以上、2つのターゲットの距離は1~10mm程度とするのがよい。

【0042】

【表1】

例	ターゲット	ターゲット	カット	被膜	性能特徴	用途
	A	B	タイプ	成分	構造	
1	$\text{In}_2\text{O}_3$ と $\text{SnO}_2$	$\text{ZnO}$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ の混合物	プレーナー	酸化物	傾斜 パーティング	加工性 透明電極
2	$\text{In}_2\text{O}_3$ と $\text{SnO}_2$	$\text{SnO}_2$ と $\text{Sb}_2\text{O}_3$ の混合物	プレーナー	酸化物	傾斜 耐薬品性	透明電極
3	$\text{Ba}$ と $\text{Sr}$ の合金	Ti金属	プレーナー	酸化物	傾斜 非対称強誘電性	圧電素子
4	$\text{In}_2\text{O}_3$	$\text{SnO}_2$ と $\text{Sb}_2\text{O}_3$ の混合物	円環状	酸化物	混合 組成の制御性	透明電極
5	$\text{SnO}_2$ と $\text{Sb}_2\text{O}_3$	$\text{ZnO}$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ の混合物	プレーナー	酸化物	傾斜 硬さ、密着性向上	保護膜
6	Sn	Zn	プレーナー	酸化物	傾斜 硬さ、密着性向上	保護膜
7	Sn	Zn	プレーナー	酸化物	積層 硬さ	保護膜
8	Ti	Si	プレーナー	酸化物	傾斜 屈折率連続変化	光学膜
9	Al	Si	プレーナー	酸化物	傾斜 耐候性向上	保護膜
10	5% $\text{SnO}_2$ と 95% $\text{In}_2\text{O}_3$ の混合物	20% $\text{SnO}_2$ と 80% $\text{In}_2\text{O}_3$ の混合物	プレーナー	酸化物	傾斜 耐薬品性	透明電極

## 【0043】例4

外側の環状のターゲット2Aとして酸化インジウム焼結体、内側の円状のターゲット2Bとして酸化錫焼結体を用い、アルゴンと若干の酸素を含む混合ガスで2つのターゲットを同時にスパッタリングするとともに、ターゲットに対向させた位置に設置したガラス板の基体に、酸化インジウムと酸化錫が混合された被膜を被覆した。この被膜は電子デバイス用透明導電膜とするができる。

【0044】本発明の実施により得られる他の被膜の被覆例を例1～例4とともにまとめて表1に示す。例5～例7の被膜は、たとえば銀膜と金属酸化物膜を交互に積層した電磁波遮蔽膜や熱線遮蔽膜の誘電体層(保護膜)に有用である。

【0045】例8は、高屈折率酸化物の層と低屈折率酸化物の層を積層した反射防止膜やハーフミラーなどのいわゆる光学多層膜を作製するのに際し、その層界面の屈折率の傾斜を調整するのに有用である。ガラス基体を用いてハーフミラーを、図5に示すカルーセル型スパッタリング装置を用いて作製した実施例を以下に詳述する。

【0046】図5の要部模式断面図に示すように、用いたスパッタリング装置は、軸中心に回転し得る円筒状の

基体ホルダー9と二つのカソード1Aおよび1Bを有している。カソード1Aおよびカソード1Bのターゲット貼り付け面は長方形であり、それらの貼り付け面は、基体ホルダー9の外周面に平行になるように対向配置されている。本実施例ではターゲット2Aにチタン金属、ターゲット2Bにシリコンを用いた。アルゴンと酸素との混合ガスをスパッタリングガスとして、スパッタリングモードを酸素反応性モードにして、それぞれのターゲットから二酸化チタン膜および二酸化珪素膜がガラス基体上に被覆されるようにした。このような条件は、スパッタリングの雰囲気圧力として0.4Pa、スパッタリングガス組成として酸素80体積%アルゴン20体積%を含む。被膜の被覆中に基体ホルダー9は一定速度で回転させた。

【0047】基体として屈折率が1.52のガラス板を用い、ガラス板表面に100nmの厚みの被膜を被覆した。各々のターゲットに印加する電力を被覆中に変化させて、被覆される膜の二酸化珪素と二酸化チタンの厚み方向の含有量に傾斜勾配を有するようにした。本実施例においては、ガラス板表面から30nmの厚みまでは実質的に二酸化珪素膜となるようにし、50nmから10

0 nmは実質的に二酸化チタン膜となるようにし、ガラス板表面から30～50 nmの厚み方向で中間領域で組成勾配を有するようにした。図6に厚み方向の屈折率を示す。

【0048】得られた被膜付きガラス板の透過率と反射率の分光特性を図7に示す。反射率がほぼ4%、透過率がほぼ60%の可視域でフラットな特性を有するハーフミラーが得られた。このハーフミラーは、たとえば反射型液晶表示素子の背面基板として有用である。このような光学膜が、本発明によれば一層構成で得られる。

【0049】例9は異なる材料を積層し、連続傾斜組成を有する保護膜（パッシベーション膜）を得るのに有用である。異なる組成を有する被覆を積層した例を例10に示す。

#### 【0050】

【発明の効果】本発明によれば、2つのカソードを一組として近接配置し、一方のカソードを陰極とするときには他方のカソードを陽極に、他方のカソードを陰極とするときには一方のカソードを陽極になるように、それらの極性を交互に反転させて負電圧を印加し、それにより生起させたグロー放電により2つのカソード表面に設置したターゲット材料を同時にスパッタリングして被膜を基体表面に被覆する際に、一方のカソードに設置するターゲット材料あるいは組成と異なるターゲット材料あるいは組成を他方のカソードに設置して、ターゲット材料の両成分または両組成を含む被膜を基体表面に被覆するようにした。これにより、被膜の厚み方向に傾斜組成境界を有する被膜や両成分が混合された被膜や両成分が積層された多層構成の被膜を、安定して高速に連続被覆することができる。

【0051】また、2つのカソードをプレーナー型としたときは、カソード前面を横切るように基体を移動しながら被膜を被覆すると、大面積の基体に傾斜組成境界を\*

\* 有する被膜や密着性の高い積層膜、両成分が混合された被膜を容易に被覆することができる。

【0052】また、2つのカソードを内側と外側の二重に配置した一組のカソードすることにより、ターゲット成分が混合した被膜を容易にかつ安価な設備コストで被覆することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施に用いることができる一組のカソードの一実施の形態を説明する模式断面図である。

10 【図2】本発明の実施に用いることができる一組のカソードの他の実施の形態を説明する図である。

【図3】本発明により得られる傾斜組成境界を有する被膜を説明する図である。

【図4】本発明により得られる混合された成分からなる被膜を説明する図である。

【図5】本発明の実施に用いることができる一組のカソードの配置の他の実施の形態を説明する図である。

【図6】本発明の実施により得たハーフミラーの被膜の厚み方向の屈折率分布を説明する図である。

【図7】本発明の実施により得たハーフミラーの反射率および透過率の分光特性図である。

#### 【符号の説明】

1A、1B：カソード

2A：成分Aのターゲット

2B：成分Bのターゲット

3：交互反転放電プラズマ

4：基体

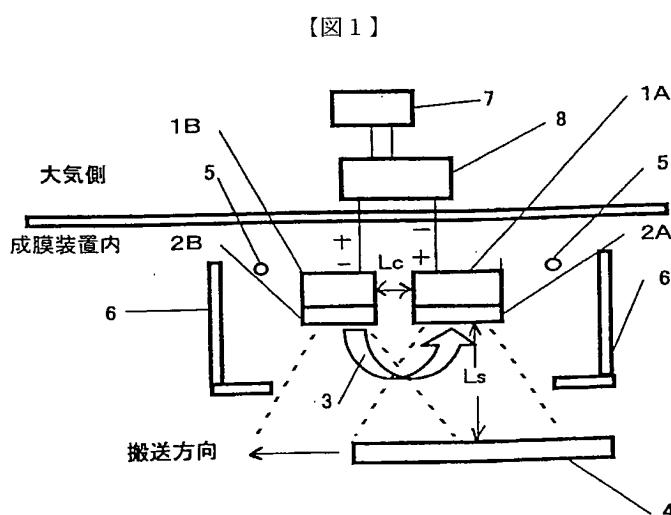
5：スパッタリングガス導入管

6：囲い板

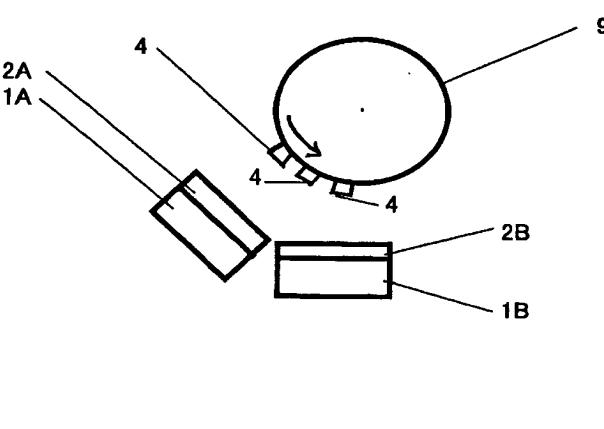
7：マグネットロン電源

8：オシレータ

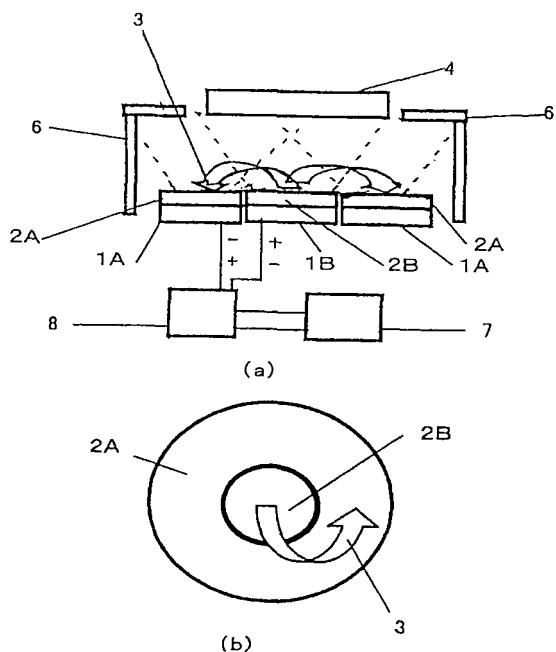
9：基体ホルダー



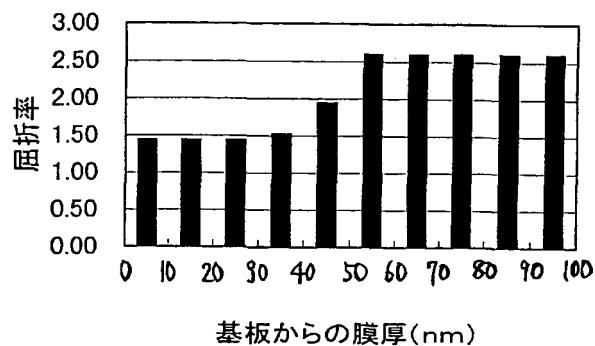
【図5】



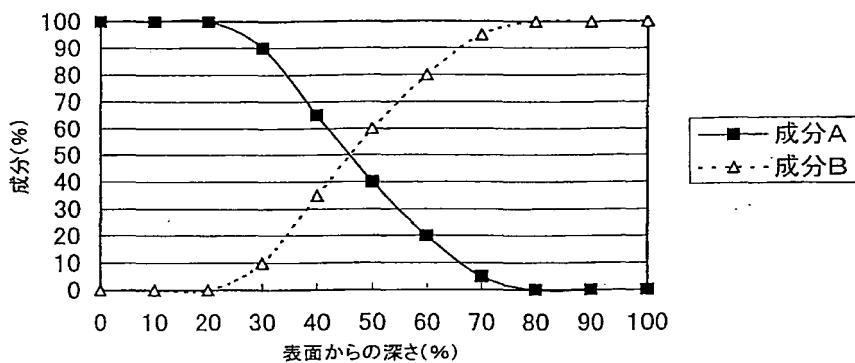
【図2】



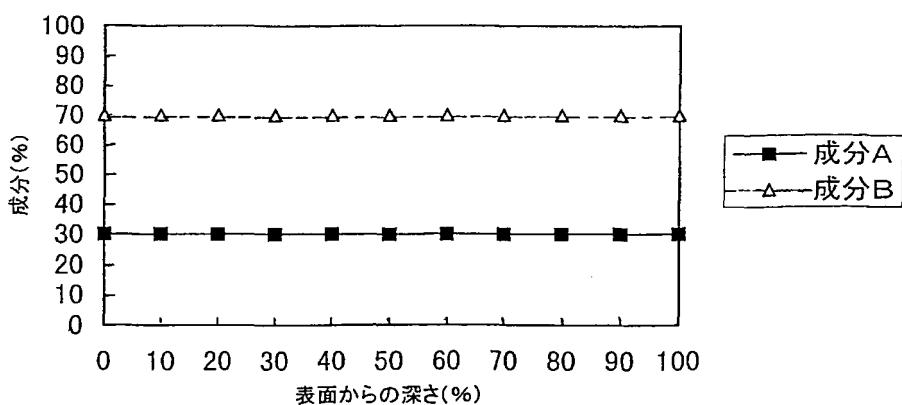
【図6】



【図3】



【図4】



【図7】

